

## ALUMINUM ALLOY DRAWN COMPOSITE SHEET FOR CAN CONTAINER CAP WITH EXCELLENT PITTING CORROSION RESISTANCE

Patent Number: JP3261549

Publication date: 1991-11-21

Inventor(s): MATSUURA HIROYUKI; others: 01

Applicant(s):: SKY ALUM CO LTD

Requested Patent:  JP3261549

Application Number: JP19900058013 19900312

Priority Number(s):

IPC Classification: B32B15/01 ; B21D51/44 ; C22C21/00

EC Classification:

Equivalents: JP2597025B2

### Abstract

PURPOSE: To obtain a composite sheet for can container cap with excellent pitting corrosion resistance by using an aluminum alloy contg. one or two of Ti, Mn and Cu as a core material and cladding this core material with an aluminum alloy with a specified Al content as a skin material.

CONSTITUTION: An aluminum alloy drawn composite sheet for a cap of a food container the can trunk of which is made of iron is prep'd. by using an aluminum alloy wherein one or two of 0.05-1.0wt.% Ti and 2.5wt.% or less Mn and 1.0wt.% or less Cu are incorporated and the remainings consists of aluminum and inevitable impurities as a core material and cladding this core material with an aluminum alloy with an Al content of 99.0% or higher as a skin material. Or, it may be prep'd. by using an aluminum alloy wherein one or two of 0.05-1.0wt.% Ti, and 2.5wt.% or less Mn and 1.0wt.% or less Cu, and 0.05-5.0wt.% Mg are incorporated and the remainings consists of aluminum and inevitable impurities as a core material and cladding this core material with an aluminum alloy with an Al content of 99.0wt.% or higher as a skin material.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

USPS EXPRESS MAIL  
EL 871 050 090 US  
DECEMBER 21 2001

## ⑫ 公開特許公報 (A)

平3-261549

⑤ Int. Cl. 5

B 32 B 15/01  
 B 21 D 51/44  
 C 22 C 21/00  
 // B 23 K 20/04

識別記号

府内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)11月21日

F 7148-4F  
 Z 6689-4E  
 8928-4K  
 D 7147-4E

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全6頁)

⑭ 発明の名称 耐孔食性に優れた缶容器蓋用アルミニウム合金圧延複合板

⑮ 特 願 平2-58013

⑯ 出 願 平2(1990)3月12日

⑰ 発 明 者 松 浦 宏 幸 東京都中央区日本橋室町4丁目3番18号 スカイアルミニウム株式会社内

⑰ 発 明 者 潟 内 政 文 東京都中央区日本橋室町4丁目3番18号 スカイアルミニウム株式会社内

⑰ 出 願 人 スカイアルミニウム株式会社 東京都中央区日本橋室町4丁目3番18号

⑰ 代 理 人 弁理士 村井 卓雄

## 明細書

## 1. 発明の名称

耐孔食性に優れた缶容器蓋用アルミニウム  
合金圧延複合板

## 2. 特許請求の範囲

1. 缶胴を鉄とする缶容器蓋に用いられ、Ti : 0.05~1.0wt%, およびMn : 2.5wt%以下とCu : 1.0wt%以下の1種または2種を含有し、残部がアルミニウムおよび不可避不純物からなるアルミニウム合金を芯材とし、この芯材にAl含有量99.0%以上のAl合金を皮材としてクラッドしてなる耐孔食性に優れた缶容器蓋用アルミニウム合金圧延複合板。

2. 上記芯材がMg 0.05~5.0%をさらに含有し、この芯材にAl含有量99.0%以上のAl合金を皮材としてクラッドしてなる請求項1記載のアルミニウム合金圧延複合板。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は、缶胴を鉄とする缶容器の蓋の材料に

使用するアルミニウム合金圧延複合板に関するものである。

## 〔従来の技術〕

食品容器としての金属缶の組み合わせは、缶胴にアルミニウム合金、缶蓋にもアルミニウム合金が使用される場合、缶胴、缶蓋にブリキあるいはティンフリースチール等の鉄が使用される場合、そして、缶胴に鉄、缶蓋にアルミニウム合金が使用される場合が一般的なものである。

缶蓋として使用されるアルミニウム合金は、ひきちぎれ性、成形性などにすぐれており、一方缶蓋として使用される鉄は缶蓋強度にすぐれている。しかし鉄蓋のひきちぎれ性は不良であるため、E.O.E缶には使用できないなど用途が限定される。よって一般に、缶蓋用材料としてはJIS 5052、5182に代表されるAl-Mg合金が使用されている。

## 〔発明が解決しようとする課題〕

缶胴、缶蓋すべてがアルミニウム合金からなる金属缶の場合、强度などの品質成分を含んでいて

EL 871 050 090 US

DECEMBER 21 2001

も何等問題はない。しかしながらマスト・強度面から鉄とアルミニウム合金を組み合わせて使用する場合にはアルミニウム合金缶蓋に孔食が発生することがある。すなわち、アルミニウム合金缶蓋の保護膜である塗装が不充分であるか、成形により塗膜の損傷を受けるか、 $\text{Cl}^-$ イオン濃度が高いか、あるいは溶存酸素濃度が高いなどの腐食条件が厳しい場合、 $\text{Fe}$ と $\text{Al}$ の電位差によるガルバニック作用により局部溶解・孔食を発生し、溶孔を生ずる。

#### 【課題を解決するための手段】

本発明者等は上記に説明したアルミニウム合金使用上の問題点を解決するために、これまでに、 $\text{Ti}$ を添加することにより、 $\text{Ti}$ 濃縮層を生成させ耐孔食性に優れたアルミニウム合金圧延板を開発したが（特願平1-76553号）、さらに鋭意研究を進めた結果この合金を芯材にし、 $\text{Al}$ 含有量99.0wt%以上の $\text{Al}$ 合金を皮材として芯材にクラッドすることにより更に優れた耐食性、特に耐孔食性を有する食品容器用アルミニウム合金の各成分の限定理由をまず芯材について次に皮材について説明する。

#### 芯材

##### $\text{Ti}$ ：

第1発明、第2発明のいずれにおいても $\text{Ti}$ は耐孔食性向上の基本元素である。従来微細化成分として考えられていた $\text{Ti}$ はBと共に $\text{TiB}_2$ を形成して焼結結晶粒微細化に効果がある。しかし、耐孔食性向上のためには $\text{Ti}$ の他にBがアルミニウム合金中に存在することは必要でなく、むしろ $\text{Ti}$ が $\text{TiB}_2$ として完全に固定されると、耐孔食性は向上しない。したがって、Bは全く添加しないかあるいは結晶微細化のために添加するにしても50ppm以下が好ましい。

$\text{Ti}$ は圧延板表面にこれと平行な濃縮層を作る。すなわち、EPMA等の微小部分定量機器で圧延板断面を測定すると、全体の平均含有量より2倍以上の高濃度偏析領域が圧延板表面と平行に存在するのが認められる。これが $\text{Ti}$ 濃縮層である。 $\text{Ti}$ 濃縮層は、含有 $\text{Ti}$ により $\text{Cl}^-$ 含有液

ム合金圧延複合板を開発するに至った。

本発明に係る耐孔食性に優れた容器蓋用アルミニウム合金は、 $\text{Ti} : 0.05 \sim 1.0 \text{ wt\%}$ および $\text{Mn} : 2.5 \text{ wt\%}$ 以下、 $\text{Cu} : 1.0 \text{ wt\%}$ 以下の一種または二種を含有し、残部がアルミニウム及び不可避不純物からなるアルミニウム合金を芯材とし、この芯材に $\text{Al}$ 含有量99.0wt%以上の $\text{Al}$ 合金を皮材としてクラッドした缶胴を鉄とする食品容器蓋用アルミニウム合金圧延複合板を第1の発明とし、 $\text{Ti} : 0.05 \sim 1.0 \text{ wt\%}$ 、および $\text{Mn} : 2.5 \text{ wt\%}$ 以下と $\text{Cu} : 1.0 \text{ wt\%}$ 以下の二種又は二種、および $\text{Mg} : 0.05 \sim 5.0 \text{ wt\%}$ を含有し、残部がアルミニウム及び不可避不純物からなるアルミニウム合金を芯材とし、この芯材に $\text{Al}$ 含有量99.0wt%以上の $\text{Al}$ 合金を皮材としてクラッドした缶胴を鉄とする食品容器蓋用アルミニウム合金圧延複合板を第2発明とする二つの発明からなるものである。

本発明に係る耐孔食性に優れた食品容器用アル

中の腐食速度を遅延させる働きと共に、腐食進展方向を圧延面に平行な層状の方向に変えることによって孔食を起こり難くし、腐食が圧延板の表面全体でゆっくり進行させる働きをもつ。 $\text{Ti}$ が $\text{Ti}$ 濃縮層に偏析した当然の結果として、 $\text{Ti}$ 濃縮層に接して $\text{Ti}$ 濃度が添加含有量よりも低い層状領域が存在する。このような相対的に $\text{Ti}$ 濃度の低い部分では腐食速度が速くなり、 $\text{Ti}$ 無添加合金とほぼ同等のレベルになる。しかしながら、 $\text{Ti}$ 濃縮層が塩分などの腐食成分のバリヤーとして働き、この結果耐孔食性は飛躍的に向上する。

$\text{Ti}$ 濃縮層と低 $\text{Ti}$ 濃度層は $\text{Al}$ 中の $\text{Ti}$ 固溶量の差異により生じる。一方 $\text{Ti}$ は鋳造時に初晶として晶出すると、 $\text{Al}$ との巨大金属間化合物が生成され、多量の初晶が生成される場合は $\text{Al}$ 地中の固溶 $\text{Ti}$ 量は少なくなり、 $\text{Ti}$ 固溶量の差異が少なくなる。したがって、 $\text{Ti}$ 濃縮層を積極的に生成させるためには、連続鋳造法などの冷却速度が速い鋳造法を採用することが好ましい。

耐孔食性は $\text{Ti}$ 添加量とともに向上する。しか

し、Ti含有量が0.05wt%未満では耐孔食性向上の効果は弱い。一方、Tiを1.0wt%を超えて含有させた場合圧延性・加工性を損なうため上限を1.0wt%とした。好ましくは、0.15~0.80wt%のTi含有量範囲が耐孔食性にも優れ、加工性にも優れる。

#### Cu, Mn:

Cu, Mnの一種または二種をTiに加えてさらに添加することにより、耐孔食性がさらに向上する。CuはAl合金のマトリックスそのものの電位を貴にするため、芯材と皮材の自然電極電位を遠ざけ、耐孔食性が向上する。Cuを添加した場合、Tiの添加は少なくすることができ、板の圧延性および缶蓋の成形性を向上することができる。Cuを1.0wt%以上を添加した場合、鋳造時に割れを発生しやすくなり、操業上好ましくないので、Cu添加量の上限を1.0wt%とする。Cuの添加量が0.05wt%未満では耐孔食性向上効果が現われないので、Cu添加量の下限は0.05wt%が好ましい。

#### Mg:

Mgは、一般に、圧延性を劣化させることが少なく強度を向上させるが耐孔食性を劣化させる。ところが、Ti, Cu, MnとともにMgを添加するとMg添加による悪影響を顕現せることなく強度向上を図ることができる。Mgの添加量は強度向上の効果が現われる0.05wt%を好ましい下限とし、上限は圧延性上の操業リミットである5.0wt%とした。なお、Mgを添加する場合、溶湯酸化を防止するためや板表面の酸化皮膜の成長を抑えるためにBeを100ppm未満添加してもよい。

Cr, Zr, Vは焼付け時の軟化を防らせると耐熱性向上のために添加してもよいが、Tiと同時に添加した場合、初晶の発生を促すので、0.2wt%以下に抑える必要がある。また耐孔食性を向上するためZnを添加しても良いが、多すぎると皮材との電位差が小さくなり犠牲陽極効果がなくなるので0.3wt%以下に抑える必要がある。上記元素の他、通常のアルミニウム合金

Mnは孔食の発生を助長するFe系の晶出物あるいは折出物の発生を防止しつつMn系の晶出物は電位がアルミニウム合金のマトリックスと非常に近いために、Mnは耐孔食性向上に効果がある。Mnの添加量が0.05wt%以下ではFe量が多い場合その悪影響を排除することができず、2.5wt%以上では効果はあるものの板の圧延性および缶蓋の加工性を劣化するため、好ましい下限を0.05wt%、上限を2.5wt%とした。

なお、MnもCuと同様にTiの添加量を少なくし、圧延性および加工性を向上することに有効である。したがって、本発明のTi, Cu, Mnの添加量範囲において、耐孔食性と圧延性・加工性がバランスするようにこれら元素の添加量を定めることが必要である。尚、Cu, Mnは強度向上にも有効な元素である。

Mn, Cuを添加することにより、Ti含有量が0.5%以下で耐孔食性と圧延性・加工性が良好にバランスした圧延板を得ることができる。

と同様にFe, Siが不可避不純物として含有される。これらは、いずれも耐孔食性を劣化させるので少なければ少ないほど良い。しかし、Mnが添加される場合には総量0.5wt%までの不純物含有が許容される。

#### 皮材

次に皮材をAl含有量99.0wt%以上のAl合金としたのは、Al含有量がこれ未満ではアルミニウム合金複合板としての耐孔食性および成形性が低下するためである。Al含有量がこれ以上であれば、他の元素が含まれていてもよい。

本発明において芯材に対する皮材のクラッド率には特に制限は無いが5~15%の範囲が適当である。又、皮材は芯材の片面に設けられ、缶容器の内面側となる。

なお、本発明合金圧延複合板の製造方法は特に限定されるものではない。例えば、鋳造はDC鋳造でもCC鋳造でもよく、圧延途中に必要に応じて中間焼純を入れる場合にもバッチ焼純でも連続焼純でもよく、要求板厚に応じて圧下率を任意に

定めることができる。

[作用]

缶内面の塗装が不完全であるなどの原因によって、皮材の一部が孔食により孔があき芯材が露出した場合、あるいは缶の加工中に芯材が一部露出した場合、皮材が犠牲陽極となり、皮材が完全になくなるまで犠牲防食効果を発揮する。芯材は Ti 濃縮層によりすぐれた耐孔食性を有するが、犠牲防食効果によりよりすぐれた耐孔食性を発揮することができる。

次に本発明に係る耐孔食性に優れた食品容器用アルミニウム合金圧延板の実施例について説明する。

[実施例]

第1表に示す含有成分のアルミニウム合金を、実験室規模で、40mm銅モールド、20mmまたは40mm鉄モールド、一方向凝固装置および小型連続装置を用いて鋳造した。凝固速度は、小型連続鋳造機>一方向凝固（凝固端より15mm）>40mm銅モールド>40mm鉄モールド>20mm鉄モールドの順であつ

×難の三段階で評価した。また、Ti濃縮層数はEPMA（島津製作所製8705型）で芯材の圧延板表面から深さ100μm当たりの層数を測定した値である。

本発明合金圧延複合板No. 1~8のうち、No. 1~4はMg, Cr, Fe, Siは不純物である第1発明の実施例であり、No. 5~8はMgが合金元素であり、Cr, Fe, Siが不純物である第2発明の実施例である。

(以下余白)

た。鋳造後一率に550°C×1時間の均熱し、その後熱間圧延を行って得られた芯材の一面に皮材を合わせ、通常の熱間圧延、冷間圧延により、0.28mm板厚（うち皮材の厚さ0.03mm）のアルミニウム合金複合板を作製した。耐孔食性腐食試験は、通常缶蓋で行われる塗装焼付け後の試験より厳しい条件である塗装せずに焼付けに相当する熱処理（200°C×20分、又は270°C×20秒）のみを行った状態で行った。一方の極に芯材側をシールした供試合金板を、対極にブリキを導線でつなぎ、試験液中に40°Cで24時間浸漬した後の供試合金板の孔食深さを測り、耐孔食性を比較した。尚、芯材のみの場合も比較例として実験した。

試験液はクエン酸、クエン酸ナトリウム、NaCl、CuCl<sub>2</sub>で調整し pH 2.94~3.02、Cu<sup>2+</sup>濃度が525~625ppm、Cu<sup>2+</sup>濃度が1.04~1.13ppmのものである。表中、「加工性」は、圧延性と、製品圧延板の成形性を総合して、○非常に容易、○容易、

表 1

No.	合 金	Ti 濃縮層数	芯材の組成 (w t %)									皮材の組成 (wt%)			孔食深さ ( $\mu\text{m}$ )	加工性	鋳造法	
			Ti	Zn	Mn	Cu	Mg	Cr	Fe	Si	Al	Si	Fe	Al				
1	本発明合金圧延複合板	17	0.10	Tr	0.50	0.45	0.01	0.01	0.25	0.10	残	0.10	0.3	残	皮材の厚さ-30 $\mu\text{m}$	○	20mm鉄チルF(スラブ厚さ15mm)	
2		55	0.30	Tr	0.60	0.25	0.01	0.01	0.45	0.15	残	-	-	-	-	○	40mm鉄チルF(スラブ厚さ25mm)	
3		120	0.50	Tr	0.30	0.50	0.01	0.01	0.45	0.15	残	-	-	-	-	○	小型連続(スラブ厚さ6mm)	
4		80	0.20	Tr	0.05	0.30	0.01	0.01	0.45	0.15	残	-	-	-	-	○	40mm鉄チルF(スラブ厚さ25mm)	
5		120	0.40	Tr	0.40	0.40	0.50	0.02	0.45	0.15	残	-	-	-	-	○	小型連続(スラブ厚さ6mm)	
6		80	0.15	Tr	0.70	0.60	0.50	0.01	0.25	0.10	残	-	-	-	-	○	40mm鉄チルF(スラブ厚さ25mm)	
7		90	0.30	Tr	0.35	0.35	1.00	0.01	0.25	0.10	残	-	-	-	-	○	一方向凝固(冷却端より15mm)	
8		90	0.15	Tr	0.05	0.40	2.50	0.01	0.25	0.10	残	-	-	-	-	○	-	
9	芯材へ比較材▼	19	0.10	Tr	0.35	0.30	0.01	0.01	0.25	0.10	残				47 $\mu\text{m}$	○	40mm鉄チルF(スラブ厚さ25mm)	
10		80	0.20	Tr	0.50	0.25	0.01	0.01	0.25	0.15	残				34 $\mu\text{m}$	○	-	
11		120	0.50	Tr	0.45	0.45	0.01	0.01	0.30	0.15	残				18 $\mu\text{m}$	○	小型連続(スラブ厚さ6mm)	
12		70	0.15	Tr	0.50	0.40	0.50	0.01	0.30	0.15	残				40 $\mu\text{m}$	○	-	
13		90	0.20	Tr	0.60	0.30	1.00	0.01	0.25	0.15	残				29 $\mu\text{m}$	○	40mm鉄チルF(スラブ厚さ25mm)	
14		120	0.45	Tr	0.40	0.35	2.50	0.01	0.30	0.10	残				21 $\mu\text{m}$	○	-	
15		1100	0	0.01	Tr	Tr	0.15	Tr	Tr	0.60	0.11	残				175 $\mu\text{m}$	○	一方向凝固(冷却端より15mm)
16		5052	0	0.01	Tr	Tr	0.02	2.50	0.18	0.25	0.10	残				貫通	○	-
17		5082	0	0.01	0.001	0.10	0.03	4.51	0.06	0.25	0.10	残				-	○	-

表1から明らかなように、本発明に係わる合金圧延複合板は芯材のみの試料や1100、5052、5082合金と比較して耐孔食性に優れています。加工性は1100、5052合金と同等である。

また、本発明に係わる合金圧延板芯材の孔食深さ、Ti濃縮層数及び組成の関係をみると、Ti量が多く、Ti濃縮層数が多い方が、孔食深さが浅くなっている。(合金9～14)

なお、Ti添加量、Tiの固溶量に影響する第3元素の量、鋳造速度などを変化させて、Ti濃縮層を変化させたところ、Ti濃縮層数は少なくとも片側(塩分を含む溶液と接触する側)の表面から100  $\mu\text{m}$ で8層以上あると耐孔食性が良好な結果を得られた。

表1中の合金5～合金8はプロセスを従来法の範囲で調製しても、ペーリング後の耐力で20 k gf/mm<sup>2</sup>から39 k gf/mm<sup>2</sup>が可能となり、極めて高強度の缶蓋が得られる。

#### [発明の効果]

このように本発明の耐孔食性に優れた食品容器用アルミニウム合金圧延複合板は耐孔食性が極めて良好であり、たとえ芯材が腐食した場合でも深い孔食は発生しないため、食塩を含有した飲料、食品スチール缶の蓋には好適である。

特許出願人 スカイアルミニウム株式会社  
代理人 弁理士 村井 卓雄

手続補正書(自発)

平成 2年6月 5日

特許庁長官 吉田文毅殿



1. 事件の表示

平成 2年特許願第58013号

2. 発明の名称

耐孔食性に優れた缶容器蓋用アルミニウム合金  
圧延複合板

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 スカイアルミニウム株式会社

4. 代理人

住所 〒113 東京都文京区本駒込一丁目10番5号

マキノビル 電話 947-7552

氏名 弁理士 (7752) 村井 卓雄



審査(印)



5. 補正の対象

明細の「発明の詳細な説明」の欄

6. 補正の内容

「発明の詳細な説明」の欄、の第12頁の第15行から第18行を以下のように補正する。

『試験液はNaCl、CuCl<sub>2</sub>で調整し pH 6.0、Cl<sup>-</sup>濃度が20000 ppm、Cu<sup>++</sup>濃度が1.08 ppmのもので』